



⑲ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 198 06 266 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
B 01 D 53/94
B 01 J 23/24
B 01 J 23/652

⑳ Aktenzeichen: 198 06 266.4-43
㉔ Anmeldetag: 16. 2. 98
㉕ Offenlegungstag: -
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 26. 8. 99

DE 198 06 266 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦② Erfinder:
Neufert, Ronald, Dr.rer.nat., 96247 Michelau, DE;
Witzel, Frank, Dr., 96215 Lichtenfels, DE

⑤② Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 43 21 555 C1
DE 44 24 235 A1
DE 41 16 364 A1
US 50 49 364
US 41 83 829

JP 08-1 31 837 A in PAJ 1996;
JP 07-1 32 226 A in PAJ 1995;

⑤④ Katalysator und Verfahren zur Abgasreinigung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Katalysator und ein Verfahren zur Reinigung der Abgase von mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotoren. Der Katalysator weist erfindungsgemäß eine Aktivmasse aus dem Feststoffsäure-System $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ auf. Eine solche Aktivmasse hat die Eigenschaft, daß sie gleichzeitig NO_x -Emissionen (bei Zudosierung von stickstoffhaltigen Reduktionsmitteln) und Kohlenwasserstoff-Emissionen reduziert. Die CO-Oxidationsaktivität einer solchen Masse kann durch Zudosierung von Elementen aus der Gruppe Pt, Pd, Rh, Ru und Ir in beliebiger anorganischer Form erhöht werden.

DE 198 06 266 C 1

DE 198 06 266 C 1

1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator und ein Verfahren zur Reinigung des Abgases von mit Luftüberschuß betriebenen Motoren, insbesondere von Fahrzeugmotoren.

Bei der Verbrennung von Kraftstoffen, z. B. Diesel-Kraftstoff, entsteht bekanntlich eine Vielzahl unterschiedlicher Schadstoffgruppen, die jeweils unterschiedliche katalytische Umsetzungen und Katalysatoren oder Aktivmassen erfordern. Um die Emissionen im Abgas zu reduzieren sind daher in der Regel mehrere spezifisch wirkende Reinigungssysteme hintereinander oder parallel geschaltet. Dabei werden beispielsweise zur Reduzierung von NO_x -Verbindungen andere Katalysatorsysteme verwendet als zur oxidativen Umsetzung von Kohlenwasserstoffverbindungen.

Ein Verfahren zur selektiven katalytischen NO_x -Reduktion in sauerstoffhaltigem Abgas ist beispielsweise in der EP 0 487 886 B1 beschrieben. Der Abgasstrom wird über eine Dosiereinrichtung mit einem stickstoffhaltigen Reduktionsmittel versetzt. Anschließend wird dieses Gemisch mit einem SCR-Katalysator in Kontakt gebracht. Leichtflüchtige oder gasförmige organische Verbindungen (HVOC und VOC) und an Partikel anlagernde, mäßig bis schwerflüchtige Verbindungen (SOF) werden vom SCR-Katalysator im Niedertemperaturbereich nur unzureichend beeinflusst. Um die entsprechenden Emissionen zurückzudrängen ist daher ein weiteres Katalysatorsystem in Form eines Oxidationskatalysators notwendig. Einem SCR-Katalysator ist daher meist ein Oxidationskatalysator, wie er z. B. in EP 0 692 301 A2 beschrieben ist, nachgeschaltet. Der geräte-technische Aufwand und die damit verbundenen Kosten sind daher bei herkömmlichen Katalysatorsystemen zur Reduzierung von NO_x - und Kohlenwasserstoff-Emissionen relativ hoch. Darüber hinaus kann der Abgasstrom noch weiteren Reinigungsschritten unterzogen werden, was aber den apparativen Aufwand und die Kosten weiter erhöht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen hinsichtlich des geräte-technischen Aufwandes einfachen Katalysator zur besonders wirksamen Reinigung des Abgases eines mit Luftüberschuß betriebenen Motors anzugeben. Darüber hinaus soll ein besonders wirksames Reinigungs-verfahren mittels eines solchen Katalysators angegeben werden.

Bezüglich des Katalysators wird diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 3. Bezüglich des Verfahrens wird die genannte Aufgabe durch die Merkmale des Anspruchs 9 gelöst.

Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß mit der erfindungsgemäßen Aktivmasse die Emissionen sowohl von flüchtigen organischen Verbindungen als auch von Stickoxiden – letzteres bei Gegenwart von stickstoffhaltigen Reduktionsmitteln – besonders wirksam vermindert werden können. Die organischen Verbindungen lagern sich im Niedertemperaturbereich chemisorptiv an der Aktivmasse an und werden bei vergleichsweise hohen Temperaturen hauptsächlich zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Gleichzeitig katalysiert die Aktivmasse aber auch die Reaktion zwischen den NO_x -Verbindungen und dem dem Abgas zugeführten Reduktionsmittel.

Der Katalysator sowie das Verfahren ermöglichen somit eine simultane Umsetzung von organischen Verbindungen und NO_x mit ein und derselben Aktivmasse. Wurden bisher für die genannten Umsetzungen zwei separate Katalysatorkörper in jeweils eigenen Gehäusen oder zumindest Gehäusepartitionen benötigt, ist nun nur noch ein einstückiger Katalysator erforderlich. Dies verringert den notwendigen Einbauraum, was insbesondere bei Kraftfahrzeugen vorteilhaft ist, sowie die Herstellungskosten.

2

Besonders gute Emissionswerte werden erreicht, wenn sich die Aktivmasse aus 70–95% TiO_2 , 2–10% WO_3 und/oder MoO_3 , 0,1–5% V_2O_5 , 0,1–8% CaO und 0,1–10% SiO_2 zusammensetzt. Weiterhin hat sich gezeigt, daß sich die CO-Oxidationsaktivität der vorgeschlagenen Aktivmasse durch Dotierung mit oder durch Beimengung von Elementen aus der Gruppe Pt, Pd, Rh, Ru und Ir verbessern läßt, ohne daß dabei die Fähigkeit zur simultanen NO_x - und Kohlenwasserstoffverringern merklich beeinträchtigt wird. Die genannten Elemente aus der Platinmetallgruppe des Periodensystems der Elemente (PSB) können einzeln oder in Mischung sowie in beliebiger anorganischer Form, beispielsweise als Oxide, beigefügt sein. Eine besonders gute CO-Oxidationsaktivität wird erhalten, wenn die genannten Platinmetalle mit einem Anteil von 0,01–5 Gew.-% zugesetzt werden.

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators kann die oben beschriebene Aktivmasse zu einem Wollextrudat extrudiert werden. Ein solcher monolithischer Katalysatorkörper ist beispielsweise von einer Vielzahl von parallelen, vom Abgas durchströmbareren Strömungskanälen durchsetzt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, einen inerten Katalysatorkörper, z. B. aus Keramik oder aus Metall, mit der Aktivmasse zu beschichten. In jedem Fall wird die Aktivmasse durch Mischen, Vermahlen und Verketten der Oxide oder ihrer Vorläuferverbindungen – gegebenenfalls unter Zusatz von üblichen keramischen Hilfs- und Füllstoffen – zubereitet. Ein Katalysatorkörper aus einer solchen Masse oder ein mit einer solchen Masse beschichteter metallischer oder keramischer Trägerkörper, beispielsweise in Waben- oder Plattenform, wird bei Temperaturen zwischen 20°C und 100°C getrocknet und bei einer Temperatur von 200°C bis 800°C calciniert. Die BET-Oberflächen des Katalysators liegen im Bereich von 30 m^2/g bis 150 m^2/g . Das Porenvolumen, gemessen nach dem Hg-Penetrationsverfahren, liegen im Bereich von 100 mm^3/g bis 1000 mm^3/g , bei mono- oder polymodaler Porenradienverteilung.

Ein Wabenkatalysator mit 40 x 40 Zellen, einem Katalysatorvolumen von 720 l und einer spezifischen Oberfläche von 890 m^2/cm^3 wurde bei einem 8-Zylinder-Dieselmotor mit einer Leistung von 920 kW bei einer Drehzahl von 750 1/min eingesetzt. Das Abgasvolumen betrug 720 Nm^3/h . Es wurde ein NO_x -Umsatz von 87,8%, ein Kohlenwasserstoff-Umsatz von 88,8% und eine Partikelreduktion von 43,9% erreicht. Der Wabenkatalysator war dabei auf seine Betriebstemperatur erwärmt.

Patentansprüche

1. Katalysator zur Reinigung des Abgases eines mit Luftüberschuß betriebenen Motors, insbesondere von Fahrzeugmotoren, mit einer Aktivmasse, die sich aus Feststoffsäuren im System $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ und SiO_2 zusammensetzt.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Aktivmasse wie folgt zusammensetzt (Gew.-%):

| | |
|---|---------|
| TiO_2 : | 70–95% |
| WO_3 und/oder MoO_3 : | 2–10% |
| V_2O_5 : | 0,1–5% |
| CaO : | 0,1–8% |
| SiO_2 : | 0,1–10% |

3. Katalysator für die Reinigung des Abgases von mit Luftüberschuß betriebenen Motoren, insbesondere von Fahrzeugmotoren mit einer Aktivmasse, die sich aus

DE 198 06 266 C 1

3

4

Feststoffsäuren im System
 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ sowie wenigsten ein-
 nem Element aus der Gruppe Pt, Pd, Rh, Ru und Ir in
 beliebiger anorganischer Form zusammengesetzt.

4. Katalysator nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch
 folgende Zusammensetzung seiner Aktivmasse (Gew.-
 %):

| | | |
|---|---------|----|
| TiO_2 : | 70-95% | |
| WO_3 und/oder MoO_3 : | 2-10% | 10 |
| V_2O_5 : | 0,1-5% | |
| CaO : | 0,1-8% | |
| SiO_2 : | 0,1-10% | |
| Pt, Pd, Rh, Ru und/ oder Ir: | 0,01-5% | 15 |

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1-4, ge-
 kennzeichnet durch einen einstückigen Katalysatorkör-
 per aus oder beschichtet mit der Aktivmasse.

6. Katalysatorkörper nach Anspruch 4, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß die Aktivmasse BET-Oberflächen
 von 30-150 m^2/g und Porenvolumina, gemessen nach
 der Hg-Penetrationsmethode, von 100-1000 mm^3/g ,
 bei mono- oder polymodaler Porenradienverteilung,
 aufweisen.

7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1-5, ge-
 kennzeichnet durch einen Katalysatorkörper, der ein
 Vollextrudat aus der Aktivmasse ist.

8. Katalysator nach einem Ansprüche 1-5, gekenn-
 zeichnet durch einen Katalysatorkörper aus inertem
 Material, der mit der Aktivmasse beschichtet ist.

9. Verfahren zur Reinigung der Abgase von mit Luft-
 überschuß betriebenen Verbrennungsmotoren, insbe-
 sondere von Fahrzeugmotoren, bei dem

- dem Abgas ein stickstoffhaltiges Reduktions-
 mittel zudosiert wird, und
- das reduktionsmittelhaltige Abgas über einen
 Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8 ge-
 leitet wird.

- Leerseite -